

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von hochreinen, tris- und bis-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen

5

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d^8 -Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronik-industrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten

10

finden. Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit "organischem Display" der Firma Pioneer und die Digitalkamera (LS 633) der Firma Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

15

20

Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

25

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metall-organischer Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

30

35

Zum anderen muss der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Organometall-Verbindungen gegeben sein. Dies ist insbesondere unter Berücksichtigung der Seltenheit von Iridium und Platin von maßgebender Bedeutung für die ressourcenschonende Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen beschrieben. Die allgemeinen Zugangswege, die dadurch erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im Folgenden kurz an einem Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), dargelegt.

Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10 %iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431-1432].

K. Dedeian et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-acetylacetonat und 2-Phenylpyridin, nach dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 45 %iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muss auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Reinigung von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687].

In einem dritten literaturbekannten Verfahren wird Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III), welches zunächst in ca. 72%-iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muss [S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647], als Edukt verwendet. Dieses wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 75 %iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550]. Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) nachteilig.

Die bis dato besten Verfahren wurden von P. Stößel et al. in WO 02/060910 und DE 10314102.2 beschrieben. Diese Verfahren, bestehend aus der Umsetzung von Iridium(III)acetylacetonat bzw. eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-Komplexes mit einer

entsprechenden Pyridin-aryl oder -heteroaryl-Verbindung in Gegenwart eines dipolar protischen Lösemittels unter starkem Erhitzen für längere Zeit (> 20 h), ergibt sehr gute Ausbeuten (bis zu 96 %) und ebenfalls sehr gute Reinheiten (bis zu 99.9 %). In Tabelle 1 sind diese Verfahren vergleichend gegenübergestellt.

5

Tabelle 1

	Zitat 1	Zitat 2	Zitat 3	Zitat4
Edukte	IrCl ₃ 2-PhPy	Ir(acac) ₃ 2-PhPy	[Ir(ppy) ₂ Cl] ₂ 2-PhPy AgO ₃ SCF ₃	Ir(acac) ₃ 2-PhPy
Lösungsmittel	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethylenglykol	keines	Ethylenglykol
Temperatur	---	196 - 198 °C	110 °C	196 - 198 °C
Konzentration an Iridium-Edukt	0.03 mol/l	0.02 mol/l	---	0.1 mol/l
Molares Verhältnis von Iridium-Edukt zu 2-PhPy	1 : 4	1 : 6.3	1 : 15	1 : 10
Reaktionszeit	24 h	10 h	24 h	60 h
Ausbeute	Ca. 10 % als Nebenprodukt von [Ir(μ-Cl)(ppy)] ₂	45 %	75 %	94 %
Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	Keine Angabe	> 99,9%

2-PhPy: 2-Phenylpyridin

Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431 - 1432.
S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647 - 6653.

10

Zitat 2: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts,
Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687.

Zitat3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel,
Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550.

15

Zitat4: P. Stößel et al., WO 02/060910.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Orthometallierung einer arylischen, vinylischen und/oder allylischen C-H-Bindung eines Liganden an ein Metall durch die Einwirkung von Mikrowellenstrahlung unter gleichzeitiger Erwärmung eine Beschleunigung um wenigstens eine, oftmals jedoch bis zu vier Zehnerpotenzen, erfährt.

20

Mikrowellen werden auch als elektromagnetische Strahlung mit Radio-Frequenz (300 MHz – 300 000 MHz) bezeichnet [Römpf-Chemie-Lexikon, 1991, Georg Thieme Verlag, Stuttgart].

5 Castan et al. berichten von einer Orthometallierung an Palladium- und Platinkomplexen unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf die **festen** Komplexe [P. Castan, B. Labiad, D. Villemin, F. L. Wimmer, S. Wimmer, J. Organomet., **1994**, 479, 153].

10 Sie berichten weiter, dass die Orthometallierung an diesen **festen** Komplexen nur dann erfolgreich verläuft, wenn die Feststoffe in ein Wärmeträgerbad eingetaucht werden und führen dies darauf zurück, dass sich das Wärmeträgerbad durch die Einwirkung der Mikrowellenstrahlung erhitzt, und diese Erwärmung die Orthometallierung induziert. Diese Beobachtung wird dadurch gestützt, dass eine
15 reine thermisch induzierte Orthometallierung an diesen festen Komplexen mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit zu identischen Produkten führt. Es handelt sich hier also um ein Beispiel, bei welchem die Mikrowellenstrahlung im Wesentlichen nur indirekt – durch Erwärmung des umgebenden Mediums – die Reaktion initiiert.

20 H. Konno und Y. Sasaki [Chem. Lett., **2003**, 32, 252] berichten die Synthese eines tris-ortho-metallierten Iridiumkomplexes unter Einwirkung von Mikrowellenstrahlung auf die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur. Dadurch konnten sie die Ausbeute der Synthese von *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) auf 75 % steigern und die Reaktionszeit auf 1 Minute senken. Für gute Ausbeuten ist jedoch ein
25 Metall:Ligand-Verhältnis von deutlich 1:100 nötig, was keinen ressourcenschonenden Einsatz des Liganden zulässt, obwohl dieser teilweise sehr aufwendig in vielen Syntheseschritten hergestellt werden muss. So ist diese Synthesemethode zwar ein Fortschritt gegenüber einigen der Literaturmethoden, jedoch wäre eine nochmals höhere Ausbeute und vor allem ein kleineres Metall-
30 Ligand-Verhältnis erwünscht.

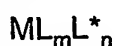
Dem oben Beschriebenen entsprechend, ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Bildung von Kohlenstoff-Metallbindungen durch
Orthometallierung aus einem Gemisch aus mindestens einer organischen
35 Verbindung enthaltend mindestens eine C-H-Bindung, vorzugsweise in Form einer arylischen, vinylischen oder allylischen C-H-Bindung, und mindestens einer Metallverbindung in einer Schmelze, Suspension, Dispersion, Lösung oder in einem

überkritischen Medium unter Erwärmen auf mindestens 40 °C und Einwirkung von Mikrowellenstrahlung.

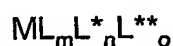
Bevorzugt wird die Reaktion in einem Temperaturbereich von 40 bis 250 °C durchgeführt, besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von 100 bis 210 °C.

Besonders bevorzugt sind Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4), (5a), (5b) und (6) gemäß Schema 1,

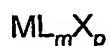
Schema 1:



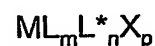
Formel (1)



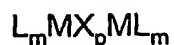
Formel (2)



Formel (3)



Formel (4)



Formel (5a)



Formel (5b)



Formel (6)

worin gilt:

M ist ein Übergangsmetall oder ein Lanthanoid,

L, L*, L** sind verschiedene, orthometallierte Liganden,

X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem neutralen, anionischen oder kationischen, einzähnigen oder mehrzähnigen, verbrückenden oder chelatisierenden Liganden,

m ist 1, 2, oder 3,

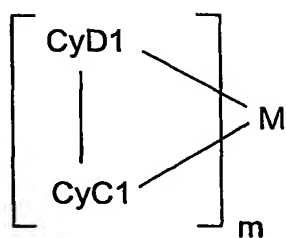
n ist 0, 1 oder 2,

o ist 0 oder 1, wobei jeweils gilt, dass $m + n + o = 2$ oder 3 ist,

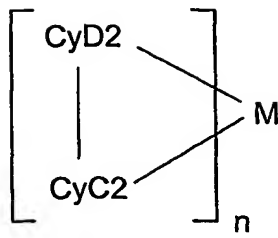
p ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12,

und wobei die partielle Struktur ML_m durch Formel (7), die partielle Struktur ML_n^* durch Formel (8) und die partielle Struktur ML_o^{**} durch die Formel (9) gemäß Schema 2 beschrieben wird,

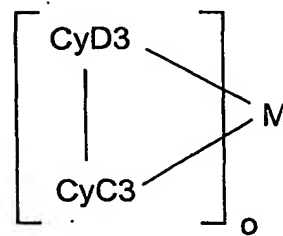
Schema 2:



Formel (7)



Formel (8)



Formel (9)

worin gilt:

5 CyD1, CyD2, CyD3 sind jeweils cyclische Gruppen, die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen können, enthaltend – endocyclisch oder exocyclisch – ein Donoratom D1, D2 oder D3, über welches die cyclischen Gruppen an das Metall gebunden sind; die Gruppen CyD1 und CyC1, die Gruppen CyD2 und CyC2 wie auch die Gruppen CyD3 und CyC3 sind über eine oder mehrere kovalente
10 Bindung miteinander verbunden,

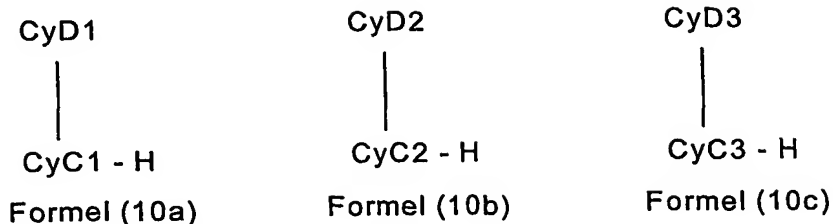
CyC1, CyC2, CyC3 sind jeweils cyclische Gruppen, die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen können und je ein Kohlenstoff beinhalten, über welches die cyclischen Gruppen an das Metall gebunden sind,

R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine
15 geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht-
20 aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können,

R¹ und R² sind gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder
25 aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

durch Umsetzung einer Metallverbindung M-Verb. mit Verbindungen der Formel (10a), (10b) und/oder (10c) gemäß Schema 3,

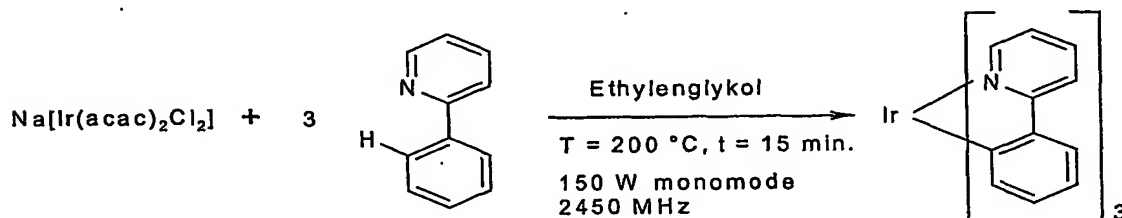
Schema 3:



worin die Reste CyD1, CyD2, CyD3, CyC1, CyC2 und CyC3 die unter Formel (7) bis (9) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Schmelze, Suspension, Dispersion, Lösung oder das überkritische Reaktionsmedium enthaltend die Metallverbindung M-Verb. und die Verbindungen der Formel (10a), (10b), (10c) Mikrowellenstrahlung der Frequenz 300 bis 300000 MHz einwirkt und die Reaktionsmischung auf mindestens 40 °C erwärmt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch ein konkretes Beispiel, die Umsetzung von Phenylpyridin mit einer Iridiumverbindung erläutert (Schema 4), ohne jedoch dieses auf das genannte Beispiel einschränken zu wollen.

Schema 4



In Tabelle 2 ist die Umsetzung von Phenylpyridin mit einer Iridiumverbindung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vergleichend dargestellt.

Tabelle 2

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Aktivierung	Thermisch	Thermisch	Mikrowellen	Mikrowellen
Temperatur	Ölbad 190 °C	Ölbad 190 °C	Mikrowelle 190 °C	Mikrowelle 25 °C
Reaktionszeit / min.	2400 min. = 40 h	15 min.	15 min.	15 min.
Ausbeute (% d. Th.)	92.2 – 96.0 %	Kein Umsatz nachweisbar	93.7 – 96.2 %	77.4 – 80.7 %
Reinheit	99.9 %	---	99.9 %	97.6 %

Die Reaktionszeit betrachtend, fällt die erhebliche Reaktionsbeschleunigung um mehr als zwei Zehnerpotenzen auf, wenn die erfindungsgemäßen Reaktionsbedingungen angewandt werden.

5

Die nach diesen Verfahren verarbeiteten Metalle M sind bevorzugt Elemente der Ordnungszahl 39 bis 79, besonders bevorzugt sind die Elemente Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold.

10

Bevorzugte Metallverbindungen M-Verb. sind Metallsalze wie wasserhaltige oder wasserfreie Metallhalogenide, wie z. B. Metallfluoride, -chloride, -bromide, -iodide und Halogenid-enthaltende Komplexe und Koordinationsverbindungen, bzw.

15

Metallhydroxide, -oxide oder -alkoholate, bzw. Metall- β -ketoketonate und Metall- β -ketocarboxylate, wie z. B. Metallacetylacetonate, wie Iridium(III)acetylacetonat oder Dinatrium- bzw. Dikalium[diacetylacetonato-dichloro]iridium(III), Metall-2,2,6,6-tetramethyl-heptan-3,5-dionat oder Metallacetylacetate. Besonders bevorzugte Metallverbindungen M-Verb. sind Metall- β -ketoketonate und - β -ketocarboxylate.

20

Die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellten Verbindungen der Formel (1) bis (6) enthalten als Donoratom D1, D2 und D3 Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, bevorzugt ist das Donoratom Stickstoff.

25

Bevorzugte Liganden X sind zum einen neutrale, anionische oder kationische einzähnige Liganden, wie z. B. Kohlenmonoxid, Ammoniak, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Amine,

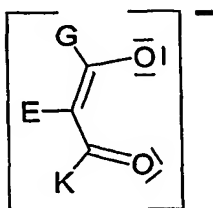
30

Phosphor(III)halogenide, Phosphite, aliphatische, aromatische bzw. gemischt aliphatische / aromatische Phosphine, Arsine, Stibine, bzw. Halogenide und Pseudohalogenide, wie z. B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und Cyanid, Cyanat,

35

Isocyanat, bzw. Acetylid, Hydrid, Hydroxid oder Alkoxid, zum anderen mehrzähnige verbrückende Liganden wie Halogenide, wie z. B. Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, oder Alkoxide oder Carboxylate, wie z. B. Acetat, Propionat, Benzoat, oder mehrzähnige chelatisierende Liganden wie Carboxylate, wie z. B. Acetat, Propionat, Benzoat, α -Amino-carboxylate, wie z. B. Pyridin-2-carboxylat, Aminoborate, wie z. B. Tetrakis(1-pyrazolyl)borat, und besonders bevorzugt Acetylacetonate der Formel (11) gemäß Schema 5,

Schema 5



Formel (11)

wobei gilt:

- 5 G, K ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder
- 10 Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoholat OR¹,
 E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder
- 15 aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugt ist Mikrowellenstrahlung der Frequenz 500 bis 10000 MHz und besonders bevorzugt einer Frequenz zwischen 1000 MHz und 5000 MHz.

20

Die Leistung der eingestrahlten Mikrowellen kann zwischen 1W pro Liter und 10000 W pro Liter, bevorzugt zwischen 10 W pro Liter und 1000 W pro Liter, besonders bevorzugt zwischen 50 W pro Liter und 500 W pro Liter betragen.

25

Diese Mikrowellenstrahlung kann entweder vom Typ monomode (fokussierend) oder multimode sein. Bevorzugt ist die Mikrowellenstrahlung vom Typ monomode (fokussierend).

30

Das Verfahren kann entweder nach einem kontinuierlichen Verfahren oder in einem diskontinuierlichen Chargen-Verfahren durchgeführt werden. In einem kontinuierlichen Verfahren kann die Reaktionsmischung über ein Schlauch- oder Rohrsystem durch einen Mikrowellengenerator geleitet oder in Zyklen umgepumpt

werden. Dagegen wird im Chargen-Verfahren die gesamte Reaktionsmischung (Charge) in einem geeigneten Behälter der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Metallverbindung im Bereich von 0.001 bis 10.00 molar, bevorzugt im Bereich von 0.010 bis 1.0 molar und besonders bevorzugt im Bereich von 0.10 bis 0.25 molar.

Das erfindungsgemäße molare Verhältnis der Metallverbindung zu den Verbindungen der Formel (10a) bis (10c) beträgt 1:1 bis 1: 20. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik, wo mehr als 100 Äquivalente des Liganden eingesetzt werden mussten, um brauchbare Ausbeuten zu erzielen.

Zur Darstellung homoleptischer Komplexe der Formel (1) und (2) mit $n = 0$ und / oder $o = 0$ wird ein erfindungsgemäßes molare Verhältnis 1:3 bis 1:15 bevorzugt. Ein Verhältnis von 1:6 bis 1:12 wird besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind hochsiedende Lösungsmittel wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Diole oder Polyalkohole, wie z. B. Glycerin, bzw. auch Polyether-alkohole wie Polyethylenglykole, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherte Analoga, wie z. B. Triethylenglykoldimethylether oder Poly(ethylenglykol)dimethylether, sowie Diarylether wie Diphenylether, sowie Dialkylformamide wie Dimethylformamid, Diethylformamid oder N-Methylpyrrolidinon, sowie Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone wie Dimethylsulfon, sowie überkritische Medien wie CO_2 im überkritischen Zustand.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 1 bis 300 min. durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 5 bis 30 min..

Gegenüber dem Stand der Technik weist das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Vorteile auf:

1. Die Reaktionszeit ist um ein Vielfaches kürzer im Vergleich zu Verfahren, in denen keine Mikrowellenstrahlung verwendet wird. Dies ist ein deutlicher technischer Vorteil.

2. Die Ausbeute ist deutlich höher, wenn die Mikrowellenstrahlung auf eine Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur einwirkt im Vergleich zur Einwirkung von Mikrowellenstrahlung bei Raumtemperatur. Gerade unter Berücksichtigung der

Seltenheit von Iridium und mancher anderer der genannten Metalle ist die Ausbeute von großer Bedeutung für den ressourcenschonenden Umgang mit diesen Metallen.

3. Das Ligand:Metall-Verhältnis der Reaktionsmischung ist deutlich kleiner im Vergleich zur Einwirkung von Mikrowellenstrahlung bei Raumtemperatur. Da manche der Liganden sehr aufwendig synthetisiert werden müssen, ist dies ein erheblicher Vorteil gegenüber dem Stand der Technik, wenn nicht ein großer Teil des Liganden verschwendet wird bzw. nach der Synthese aufwendig aus der Reaktionsmischung zurückgewonnen werden muss.

4. Die im Stand der Technik beschriebenen Verbindungen der Formel (1) bis (6) sind bislang teilweise maximal in Reinheiten von bis zu 96 % zugänglich gewesen. Durch die erfindungsgemäße Herstellung können diese Verbindungen jedoch in Reinheiten von mehr als 99.0 %, zum Teil bis zu 99.9 %, erhalten werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch diese auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen und metallorganischen Synthese ist es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich, an weiteren Systemen und auch an anderen Metallen die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

Beispiele

Synthese von tris-ortho-metallierten Organometall-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden bei ALDRICH [Ethylenglykol] und ABCR [$\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$] bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet; 2-Phenyl-pyridin wurde analog zu E. I. Negeshi, F. T. Luo, R. Frisbee, H. Matsushita, Heterocycles, 1982, 18, 117, hergestellt.

Die Versuche unter Mikrowelleneinwirkung wurden in einem DiscoverTM-Gerät der Fa. CEM-GmbH, Kamp-Lintford, Deutschland durchgeführt. Die Magnetron Frequenz betrug 2450 MHz, die Leistung betrug 150 W pro Liter.

Es lassen sich aber auch andere Geräte verwenden, z. B. SmithSynthesizerTM, PersonalChemistry GmbH, Konstanz, Deutschland.

Beispiel 1: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)

Vergleichsbeispiel

Zu 10 ml entgastem Ethylenglykol wurden 0.484 g (1.0 mmol) $\text{Na}[\text{IrCl}_2(\text{acac})_2]$ und 1.552 g (1.43 ml, 10 mmol) 2-Phenylpyridin zugegeben. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 60 h unter Rückfluss (190 °C) erhitzt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren in ein Gemisch von 20 ml wässriger 1 N Salzsäure und 60 ml Ethanol eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde dreimal mit je 5 ml wässriger 1 N Salzsäure und fünfmal mit je 5 ml Wasser und fünfmal mit je 5 ml Ethanol gewaschen, und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80 °C und 2 h bei 200 °C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % nach HPLC - betrug 0.604 – 0.629 g, entsprechend 92.2 - 96.0 %.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 7.84 (m, 3 H), 7.58 (m, 6 H), 7.48 (m, 3 H), 6.82 (m, 6 H), 6.69 (m, 6 H).

Beispiel 2: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)

Vergleichsbeispiel

Durchführung analog Beispiel 1, jedoch wurde die Reaktion nach 15 min. Rühren bei 190 °C abgebrochen. Es konnte kein Produkt isoliert werden.

Beispiel 3: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)

Erfindungsgemäßes Beispiel

Zu 10 ml entgastem Ethylenglykol wurden 0.484 g (1.0 mmol) Na[IrCl₂(acac)₂] und 1.552 g (1.43 ml, 10 mmol) 2-Phenylpyridin zugegeben. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 15 min. bei 190 °C einer oben spezifizierten Mikrowellenstrahlung ausgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren in ein Gemisch von 20 ml wässriger 1 N Salzsäure und 60 ml Ethanol eingegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde dreimal mit je 5 ml wässriger 1 N Salzsäure, fünfmal mit je 5 ml Wasser und fünfmal mit je 5 ml Ethanol gewaschen, und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80 °C und 2 h bei 200 °C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9 % nach HPLC - betrug 0.614 – 0.630 g, entsprechend 93.7 - 96.2 %.

¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = siehe Beispiel 1

Beispiel 4: *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III)**Vergleichsbeispiel**

Durchführung analog Beispiel 3, jedoch wurde die Reaktion bei Raumtemperatur (25 °C durchgeführt).

5 Die Ausbeute - bei einer Reinheit von 97.6 % nach HPLC - betrug 77.4 - 80.7 %.

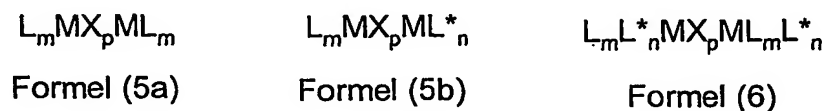
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Bildung von Kohlenstoff-Metallbindungen durch Orthometallierung aus einem Gemisch aus einer oder mehreren organischen Verbindungen, enthaltend mindestens eine C-H-Bindung und mindestens einer Metallverbindung in einer Schmelze, Suspension, Dispersion, Lösung oder in einem überkritischen Medium, dadurch gekennzeichnet, dass Mikrowellenstrahlung auf das Gemisch einwirkt und dass das Reaktionsgemisch auf mindestens 40 °C erwärmt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei 100 bis 210 °C durchgeführt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2 zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), (2), (3), (4), (5a), (5b) und (6) gemäß Schema 1,

Schema 1:



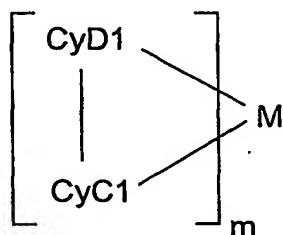
worin gilt:

M ist ein Übergangsmetall oder ein Lanthanoid,
 L, L*, L** sind verschiedene orthometallierte Liganden,
 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten einem neutralen, anionischen oder kationischen, einzähnigen oder mehrzähnigen, verbrückenden oder chelatisierenden Liganden,

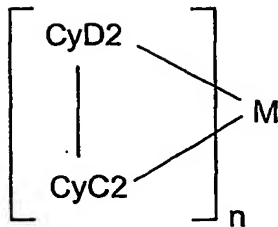
m ist 1, 2, oder 3,
 n ist 0, 1 oder 2,
 o ist 0 oder 1, wobei jeweils gilt, dass $m + n + o = 2$ oder 3 ist,
 p ist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12,

und wobei die partielle Struktur ML_m durch die Formel (7), die partielle Struktur ML_n^* durch die Formel (8) und die partielle Struktur ML_o^{**} durch die Formel (9) gemäß Schema 2 beschrieben wird,

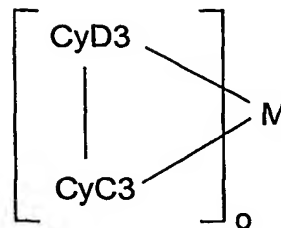
Schema 2:



Formel (7)



Formel (8)



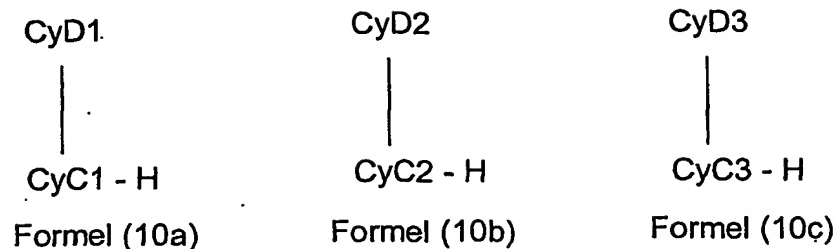
Formel (9)

worin gilt:

- 5 CyD1, CyD2, CyD3 sind jeweils cyclische Gruppen, die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen können, enthaltend – endocyclisch oder exocyclisch - ein Donoratom D1, D2 und D3, über welches die cyclischen Gruppen an das Metall gebunden sind; die Gruppen CyD1 und CyC1, die Gruppen CyD2 und CyC2 wie auch die Gruppen CyD3 und CyC3 sind über eine oder mehrere kovalente
- 10 Bindungen miteinander verbunden,
CyC1, CyC2, CyC3 sind jeweils cyclische Gruppen, die wiederum einen oder mehrere Substituenten R tragen können und je ein Kohlenstoff beinhalten, über welches die cyclischen Gruppen an das Metall gebunden sind,
- 15 R sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -C=O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht-
- 20 aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können,
R¹ und R² sind gleich oder verschieden H oder ein aliphatischer oder
- 25 aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

durch Umsetzung einer Metallverbindung M-Verb. mit Verbindungen der Formel (10a), (10b), (10c) gemäß Schema 3,

Schema 3:



worin die Reste CyD1, CyD2, CyD3, CyC1, CyC2 und CyC3 die unter Formel (7) bis (9) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung auf mindestens 40 °C erwärmt wird und auf die Mischung enthaltend die Metallverbindung M-Verb. und die Verbindungen der Formel (10a), (10b), (10c) Mikrowellenstrahlung der Frequenz 300 bis 300000 MHz einwirkt.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle M bevorzugt Elemente der Ordnungszahl 39 bis 79 verwendet werden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle M die Elemente Molybdän, Wolfram, Rhenium, Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin und Gold verwendet werden.

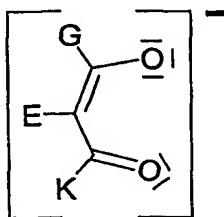
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallverbindungen M-Verb. wasserhaltige oder wasserfreie Metallhalogenide und/oder Halogenid-enthaltende Komplexe und Koordinationsverbindungen, bzw. Metallhydroxide, -oxide oder -alkoholate, bzw. Metall-β-ketoketonate und Metall-β-ketocarboxylate verwendet werden.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Donoratome D1, D2 und D3 Verbindungen der Formel (10a), (10b) und (10c) Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut, Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur entspricht.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden X neutrale, anionische oder kationische einzähnige Liganden, mehrzähnige verbrückende Liganden oder mehrzähnige chelatisierende Liganden sind.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Liganden X bevorzugt Acetylacetonate der Formel (11) gemäß Schema 5 sind,

Schema 5



Formel (11)

wobei gilt:

K, G ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen oder ein Alkoholat OR¹,

E ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CO-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen,

R¹ hat dieselbe Bedeutung, wie in Anspruch 2 beschrieben.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Mikrowellenstrahlung der Frequenz 500 bis 10000 MHz wird.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Leistung 1 Watt pro Liter bis 10000 Watt pro Liter beträgt.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenstrahlung vom Typ monomode ist.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es nach einem kontinuierlichen Verfahren oder in einem diskontinuierlichen Chargen-Verfahren durchgeführt wird.

5 14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der oder den C-H-Bindung(en) um eine arylische, vinylische und/oder allylische C-H-Bindung handelt.

10 15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Metallverbindung zu den Verbindungen der Formel (10a), (10b), (10c) 1:1 bis 1:20 beträgt.

15 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Synthese homoleptischer Komplexe das molare Verhältnis der Metallverbindung zu den Verbindungen der Formel (10a), (10b), (10c) 1:6 bis 1:12 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KONNO, HIDEO ET AL: "Selective one-pot synthesis of facial tris-ortho-metalated iridium(III) complexes using microwave irradiation" CHEMISTRY LETTERS, 32(3), 252-253 CODEN: CMLTAG; ISSN: 0366-7022, 2003, XP002296233 cited in the application the whole document	1
T	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KONNO, HIDEO ET AL: "One-step preparation of ortho-metalated iridium complexes from halogen-bridged dimers" XP002296234 retrieved from STN Database accession no. 141:190941 abstract -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 September 2004

Date of mailing of the International search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

RINKEL, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005853

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& JP 2004 238379 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 26 August 2004 (2004-08-26) -----	
T	JP 2004 168756 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17 June 2004 (2004-06-17) the whole document -----	1
T	JP 2004 168755 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17 June 2004 (2004-06-17) the whole document -----	1
T	JP 2004 168758 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17 June 2004 (2004-06-17) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005853

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004238379	A	NONE	
JP 2004168756	A	17-06-2004	NONE
JP 2004168755	A	17-06-2004	NONE
JP 2004168758	A	17-06-2004	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005853

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KONNO, HIDEO ET AL: "Selective one-pot synthesis of facial tris-ortho-metalated iridium(III) complexes using microwave irradiation" CHEMISTRY LETTERS, 32(3), 252-253 CODEN: CMLTAG; ISSN: 0366-7022, 2003, XP002296233 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
T	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KONNO, HIDEO ET AL: "One-step preparation of ortho-metalated iridium complexes from halogen-bridged dimers" XP002296234 gefunden im STN Database accession no. 141:190941 Zusammenfassung -/-	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

RINKEL, L

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
	& JP 2004 238379 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 26. August 2004 (2004-08-26) -----	
T	JP 2004 168756 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17. Juni 2004 (2004-06-17) das ganze Dokument -----	1
T	JP 2004 168755 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17. Juni 2004 (2004-06-17) das ganze Dokument -----	1
T	JP 2004 168758 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, JAPA) 17. Juni 2004 (2004-06-17) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004238379	A	KEINE	
JP 2004168756	A	17-06-2004	KEINE
JP 2004168755	A	17-06-2004	KEINE
JP 2004168758	A	17-06-2004	KEINE